

Si₃N₄/SiC 복합 세라믹의 온도에 따른 크랙 힐링 관찰과 확산거동

송오성[†] · 안도 코토지* · 다카하시 코지* · 나가오 와타루* · 류지호**

서울시립대학교 신소재공학과
*요코하마국립대학교 물질에너지기안전공학과
**이주자동차대학 자동차계열

Crack Healing Behavior with Healing Temperature in Si₃N₄/SiC Composite Ceramics

Ohsung Song[†], Kotoji Ando*, Koji Takahashi*, Wataru Nakao* and Jiho Ryu**

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Department of Energy and Safety Engineering, Yokohama National University, 79-5, Hodogaya, Yokohama, Japan

**Division of Automobile, Ajou Motor College, Boryeong 355-769, Korea

(2005년 9월 12일 받음, 2005년 11월 9일 최종수정본 받음)

Abstract To investigate the microcrack healing behavior of Si₃N₄-20wt%SiC-8wt%Y₂O₃ composite ceramics(SNCY8), we observe the crack length evolution at the time of 20, 40, 60 minutes with in-situ optical microscopy by varying healing temperature of 800~1200°C. Crack healing obviously occurred as healing temperature and time increased. We proposed a simple model of effective diffusion based on the crack length evolution with healing condition, and determined the effective diffusion coefficient as . Our result implies that we may predict the healing ability quantitatively with temperature and time in structural ceramics through the effective diffusion coefficient model.

Key words crack healing, healing temperature, diffusion coefficient, surface crack.

1. 서 론

Si₃N₄와 SiC의 복합세라믹은 여러 소결재와 합쳐져서 소결되어 여러 가지 기계적 강도를 요구하는 곳에 구조재로서 사용된다. 이러한 복합세라믹은 내열성이 특히 우수하여, 열효율을 향상시키기 용이하므로 고온에서 작동하는 원자력 부품이나 자동차 엔진 부품으로 사용되어 왔다. 또한 Si₃N₄와 SiC의 복합세라믹은 통상의 파괴인성이 작은 세라믹재료에 비해, 크랙 힐링(crack healing) 특성이 있어서 장수명화가 가능하다.¹⁻³⁾

즉, 일반적인 세라믹은 항복강도는 높지만 사용 중에 표면부나 내부에서 발생한 크랙이 성장하여 궁극적으로 파괴에 이르는 메커니즘을 가지고 있어서 파괴에 취약한 문제가 있었으나 Si₃N₄와 SiC의 복합세라믹은 크랙 힐링을 통하여 사용 중의 신뢰성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

크랙 힐링은 마이크로 또는 나노급의 크랙이 표면에 발생한 경우, 고온에서 사용 중에 발생한 크랙을 세라믹 재료 내부에 첨가된 소결 재료들이 먼저 산화하여 크랙을

메꾸거나,⁴⁾ LPS(liquid phase sintering, 액상소결) 물질이 크랙을 효과적으로 메꾸으로써⁵⁾ 사용 중 자연 힐링되면서 궁극적으로 크랙이 소멸하거나 작아져서, 계속 기계적으로 높은 고온 강도를 유지하는 현상이다. 이러한 자연적인 나노-마이크로 크랙힐링현상은 여러 구조용 세라믹 조합에서 발견되었는데, N₂분위기에서의 SiC에 Y₂O₃+CaO을 넣은 시도⁵⁾와 AlN+Er₂O₃⁶⁾과 Ando 등의 SiC+mullite, SiC-Si₃N₄등의 조합에서 힐링현상이 확인된 바 있다.⁷⁻⁹⁾

이러한 크랙 힐링을 긍정적으로 이용하면 기존 고온 구조용 세라믹의 신뢰성(reliability)을 획기적으로 향상시킬 수 있고, 표면 크랙을 없애기 위한 고비용 표면처리 작업을 줄일 수 있으며, 서비스 수명 (life time)의 획기적인 증가와 기기 유지비용을 개선 할 수 있는 장점이 있다.

이와 같은 크랙 힐링을 확인하기 위해서는, 일반적으로 다이아몬드 팁으로 19.6N 정도의 압력을 가하여 표면에 다이아몬드 압흔을 내고 이 압흔으로부터 파생된 크랙의 힐링정도를 표면 확대해서 확인한 후 간접적으로 크랙 힐링 처리 전후의 벤딩 테스트에 의한 스트레스트-스트레인 시험으로부터 파괴에 이르기까지의 기계적 강도를 확인하는 방법 또는 피로강도(정적피로한계 테스트, 동적

[†]E-Mail : songos@uos.ac.kr

피로한계 테스트)를 측정하여 확인하는 방법이 있었다. 그러나 이러한 기계적 측정 방법은 시료를 제작하는데 매우 많은 시간과 노동력이 소요되는 단점이 있어서 좀 더 단시간 내에 저비용으로 비파괴적으로 예측이 가능한 크랙 힐링의 정량적 분석방법이 필요한 시점이다.

본 연구에서는 이미 크랙 힐링 효과가 있는 것으로 알려진 Si₃N₄-20wt% SiC- 8wt% Y₂O₃ 소결체¹⁰⁾에 인위적으로 비커스 경도기를 이용하여 100 μm 길이의 미세크랙을 제작한 후 800~1200°C 까지의 온도범위에서 각 온도에서의 힐링시간을 0, 20, 40, 60분 동안 유지하면서 이때의 크랙의 힐링 정도를 실시간으로 측정하여 크랙의 소멸과정을 광학현미경으로 확인하면서 크랙 힐링이 확산에 의한 현상이라고 가정하여 온도와 시간에 따른 크랙 힐링이 가능한 공정 윈도우를 예측해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

Si₃N₄-20wt%SiC-8wt%Y₂O₃의 분말을 혼합하여 준비한 후 3×3×1 mm³의 시편을 1500°C-1시간 N₂ 분위기에서 소결하여 준비하였다.

준비된 시편을 기계적으로 연마하여 표면을 O₂ 플라즈마로 0.10 μm까지 미세 연마한 후 Fig. 1과 같이 시편중심부에 비커스 경도기의 다이아몬드 팁을 이용하여 19.6 N의 압력을 주어서 피라미드 형의 압흔을 만들고 압흔의 각 코너 부분으로부터 미세 크랙이 발생되도록 하였다. 이때 압흔을 포함한 크랙 양단의 전체길이는 약 100 μm 정도임을 확인하였다.

압흔이 완성된 시편은 대기 분위기에서 온도와 벤딩에 의한 크랙부분의 압력의 조절이 가능한 Fig. 2와 같은 특수로에 넣고 시간별로 광학 현미경 사진 관찰을 실시하였다. 그림의 오른쪽에 확대하여 나타낸 것과 같이 크랙 부분은 3점굽힘에 의해 압축, 인장 응력이 가해질 수 있으나 본 실험에서는 무응력 상태에서 진행하였다.

온도를 올리면서 진행하는 힐링 처리 공정의 진행은, 힐링온도가 800°C인 경우는 상승온도 조건을 20°C/min. 로 유지하면서 목표온도에 도달하면 0, 20, 40, 60분에 각각 광학 현미경 촬영을 실시하였고, 900°C, 1000°C,

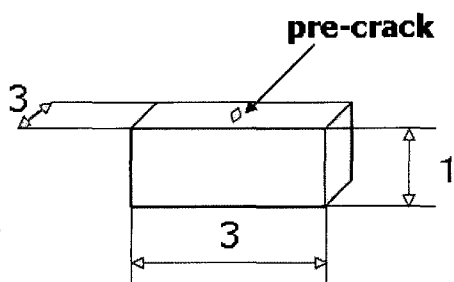


Fig. 1. The illustration of a SNCY8 sintered sample.

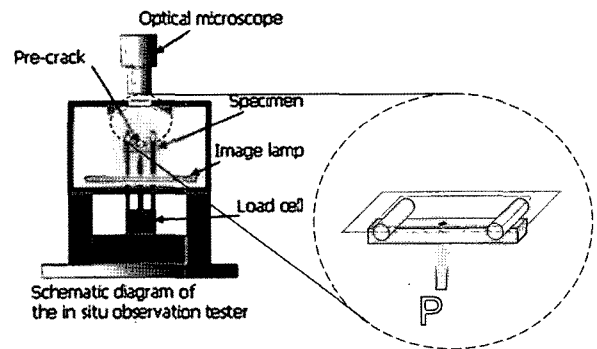


Fig. 2. Experimental apparatus of the crack change observation with temperature, time, and pressure.

1200°C의 목표온도인 경우에는 승온 조건을 45°C/min.로 유지하면서 목표온도에 도달하면 동일한 방법으로 각각의 온도에서 광학현미경 관찰을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 1000°C인 경우 표시부의 크랙을 중심으로 시간별로 크랙이 변화하는 것을 나타내었다. 그림에서 보듯이 처음의 압흔에 의한 크랙은 시간이 지남에 따라 20분까지 빠른 크랙 길이의 축소가 생기다가 60분이 지나면 거의 압흔 근처까지 축소하여 크랙 힐링이 진행함을 알 수 있다. 따라서 정성적으로는 주어진 힐링 온도에서 시간이 진행될수록 크랙의 길이가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

한편 힐링이 진행됨에 따라 지지부의 각 구성 성분들 중 특히 SiC입자의 우선 산화에 의해 전체 지지에서 셀 형태의 결정립이 보이고 압흔 근처에서는 다이아몬드 팁에 의해 변형된 소성변형부에서 더욱 많이 산화가 진행되어 시간이 많아질수록 X점이 흐려질 정도로 높이 방향으로 성장하였음을 나타내고 있다.

Fig. 4에는 각 온도에서 힐링 처리 전과 60분 힐링 처리 완료 후의 광학현미경 사진을 각각 나타내었다. Fig. 4의 이미지에서 알 수 있듯이 크랙의 길이 변화를 확인하고 특히 압흔 자체의 크기 변화로부터 축소 크기 변화를 확인하는 것이 가능하지만 1000°C 이상의 힐링효과에서는 열팽창에 의한 SiC와 Si₃N₄상의 산화정도 차이에 따라 SiC가 우선 산화함에 따라 SiC 결정립이 보이고 특히 힐링 온도가 증가함에 따라 이러한 SiC결정립이 뚜렷하게 보임을 알 수 있었다.

한편 힐링 온도가 올라갈수록 압흔 부분은 힐링전의 압흔 주변의 소성변형부가 특히 많이 변화하여 초점심도가 작은 고배율 광학 현미경 사진으로는 원래의 압흔 계면을 정의하기가 매우 어려워지는 문제가 있었다.

따라서 시간에 따른 크랙의 크기변화를 관찰하기 위해

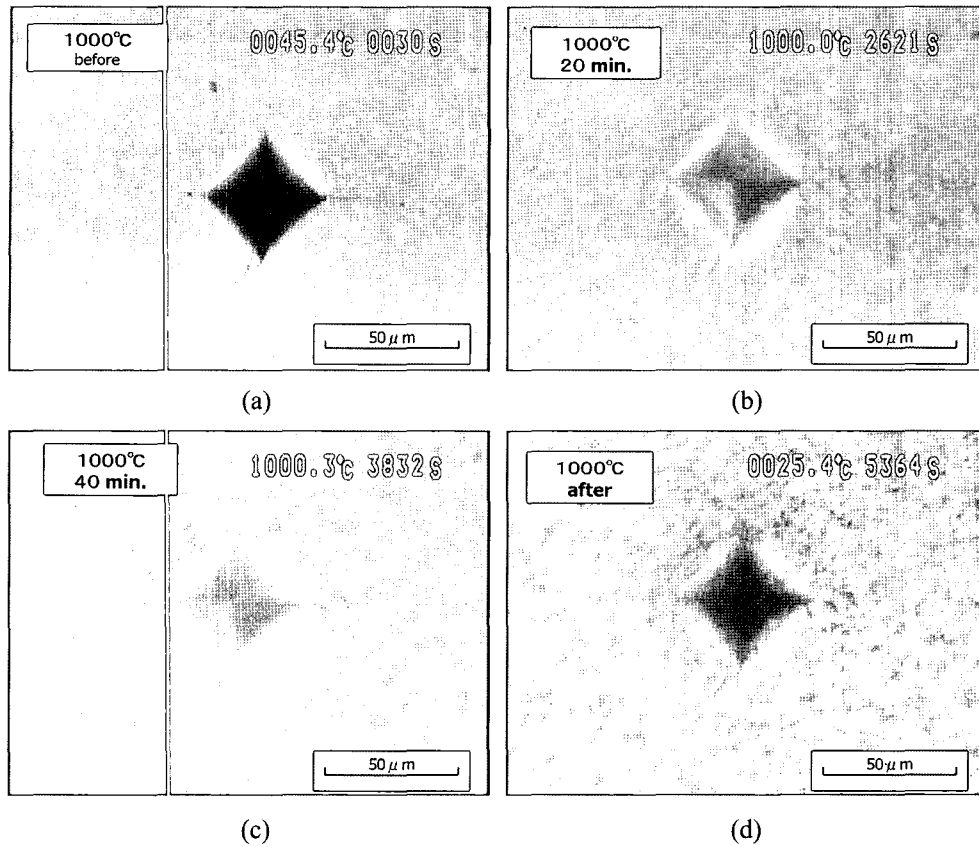


Fig. 3. Crack healing evolution at 1000°C with anneal time of (a) 0, (b) 20, (c) 40 and (d) 60 minutes.

서는 압흔 자체의 크기의 변화를 확인하는 것 보다는 압흔 코너부의 크랙의 크기 변화를 확인하는 것이 더욱 용이한 작업임을 알 수 있었다.

Fig. 3과 4에서 알아본 바와 같이 각 힐링 온도에서 압흔 코너의 개구부에서 크랙 끝까지의 크랙 길이의 시간 변화에 따른 크랙이 줄어드는 길이의 변화를 측정하여 Table 1과 같이 처음 크랙 길이에서 줄어드는 길이를 확인하여 정리하였다.

따라서 Table 1과 같이 크랙 길이의 온도별 변화로부터 크랙이 축소하는 현상을 정량화한 데이터로부터 온도와 시간에 따른 크랙 힐링 정도를 예측하기 위하여 Fig. 5와 같은 모델을 가정하여 보았다.

Fig. 5에는 압흔 개구부로부터 크랙이 길이(l)를 가지고 단순하게 삼각형 형상을 유지하며 전파된 것으로 가

정하였다. 이 크랙이 힐링 열처리에 의해서 축소되는 것은 크랙 계면부로부터 SiC-Si₃N₄상이 산화 성장되는 두께(x) 의해 메꾸어 저서 궁극적으로 크랙길이가 k 만큼 작아져서 크랙 힐링이 발생한다고 가정하였고 또한 크랙 계면부에서 산화층 확산두께(x)에 의해 크랙의 축소길이(k)가 선형적인 관계를 가진다고 가정하였다.

따라서 이러한 가정에 의해 힐링공정에 따른 확산 온도에 시간에 따라 크랙의 축소길이(k)는 Eq. (1)과 같은 관계를 가진다.

$$x \propto k \propto \sqrt{Dt} \text{ 이므로 } k^2 = aDt \tag{1}$$

여기서 a는 비례상수이며 D는 확산계수, t는 힐링 처리 시간(sec) 이다.

따라서 만약 Fig. 5와 같은 모델이 가능하다면 실험값에 대해 k²과 t에 대해 그래프를 그려보면 각 온도에서 선형적인 관계를 보이게 된다. 이러한 논의를 확인하기 위해서 Fig. 6에는 각 온도의 k²을 시간(t)에 대해 플롯한 결과를 나타내었다. 추세선으로 나타낸 바와 같이 각 온도에서 선형적인 관계를 가진다고 판단하였다.

Ando 등¹¹⁾의 보고에 의하면 본 연구에 사용된 SNCY8 시편의 경우 다음 Eq. (2)와 같은 산화기구에 의해 산

Table 1. A crack length change [μm] with healing condition

Time(min.)	Initial Crack Length	20	40	60
800	50	7.1	7.8	8.5
900	40	4.3	4.7	5.7
1000	38	8.6	13.6	19.0
1200	28.4	9.2	14.2	14.2

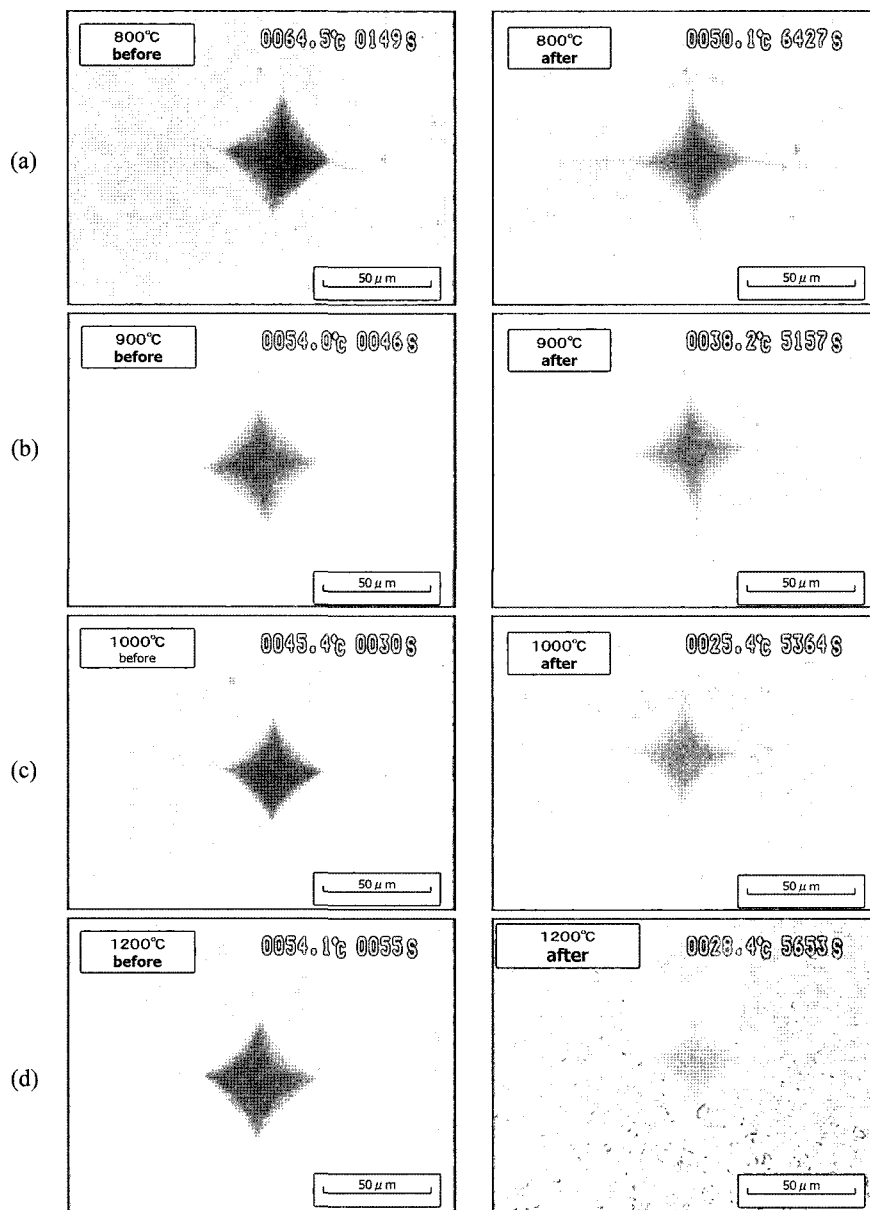


Fig. 4. Optical micrographs of before and after 60-min healing treatment at the temperatures of (a) 800, (b) 900, (c) 1000, and (d) 1200°C.

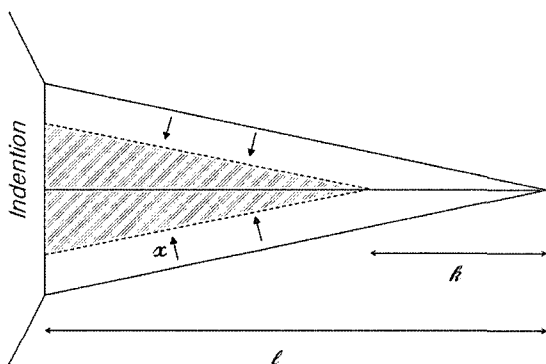
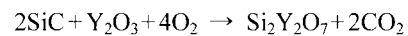
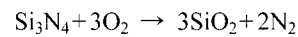


Fig. 5. A simple model of crack shrink model: oxidation occurs from the triangle interface.

화가 진행되는 것으로 알려져 있다.



여기서 Eq. (2)의 3번째 식이 1000°C 이상의 고온에서 장시간일수록 우세 반응으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 Si₃N₄와 SiC 및 소결제와의 산화에 의한 확산 메카니즘에 의해 힐링 처리가 가능하다고 판단할 수 있었다.

한편 Fig. 5와 같이 크랙 힐링이 확산 기구에 의해 진

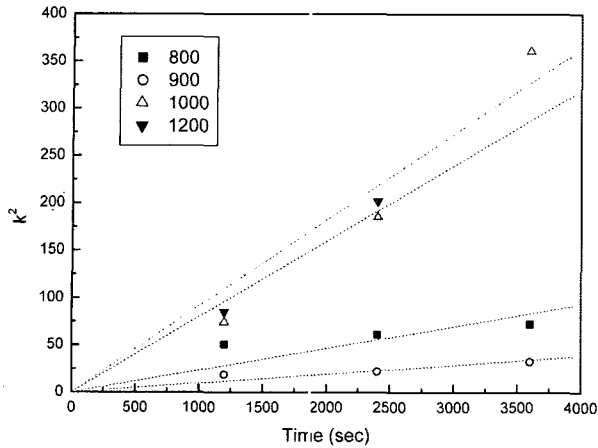


Fig. 6. Linear plot of k^2 versus healing time with respect to healing temperatures.

행되었다는 가정 하에 확산계수를 Eq. (3)과 같이 가정하고 여기서 D_0 와 Q 를 찾아보았다.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 D_0 는 확산기본계수이고 Q 는 확산의 활성화에너지, R 은 기체상수, T 은 절대온도이다. Eq. (1)에 Eq. (3)을 대입하면 Eq. (4)를 얻는다.

$$k^2 = aD_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)t \quad (4)$$

Eq. (4)를 변형하여 D_0 와 Q 를 얻기 위해 Fig. 7에 나타난 바와 같이 $\ln(k^2/t)$ 와 $1/T$ 를 플롯하고 y축 절편에서 D_0 를, 기울기로부터 Q 를 각각 얻을 수 있어서 선형 외삽을 통한 확인으로부터 $Q=80 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$, $D_0=0.102732$ 를 얻었다. 따라서 본 실험에 사용된 SNCY8은 약 $80 \text{ kJ/mol}=1 \text{ eV/atom}$ 의 활성화에너지를 가진 산화기구에 의해 크랙 힐링이 진행된다고 할 수 있었다. 이러한 활성화에너지 값은 대부분의 세라믹 재료에서 타당한 값이라고 판단된다.

반면에 Houjou 등⁴⁾은 동일한 조성의 시편을 열처리하고 수직단면을 관찰하고 이때의 산화막 두께로부터 산화에 필요한 활성화에너지를 구한 결과 24 kJ/mol 을 구했다. 그러나 실제로 $200 \mu\text{m}$ 의 노치를 만든 후 각 온도와 시간별로 힐링 처리를 한 후 3점 굽힘 강도테스트를 하여 노치가 없는 부분과 동일한 강도를 가지는 조건이 힐링이 완성되었다고 가정하여 실험적으로 확산계수를 구한 결과, 힐링에 필요한 활성화에너지는 $Q_{\text{air}}(\text{kJ/mol})=277$, 또한 동일한 조성의 복합세라믹에서 Y_2O_3 의 조성을 3% AlN로 대체한 경우에는 150을 얻었음을 보고하였다.

이는 실제 실험을 통한 힐링 활성화에너지가 단순하게 벌크시편을 산화시킨 후 파괴하여 확인한 활성화에너지

값과는 5-10배의 차이가 남에 비해서, 본 연구가 제안한 비교적 단순한 비파괴적인 크랙 크기 변화로 추정된 활성화에너지와는 2-3배의 차이가 나는 것을 의미하며 기존의 많은 양의 파괴실험이 필요한 방안에 비해 좀 더 실험값이 근사한 유효확산계수를 확인할 수 있는 방안이 될 수 있음을 의미한다.

즉 크랙이 힐링되기 위해서는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 3차원적으로 하부까지 동심원을 가진 크랙이 발생하여 이 파단면 모두가 점진적인 확산에 의해서 힐링되면서 제거되어야 하므로, 이를 고려한 크랙 힐링 정도를 가장 명확히 확인하는 방안은 파괴적인 스트레스-스트레인 실험을 통하여 힐링에 따른 강도변화로부터 아는 것이며, 반면에 기존의 벌크시편을 힐링 조건에 따라 산화시키면서 이때의 산화 정도를 확인하여 얻는 간접적인 방안은 실험값과 큰 오차를 가짐을 알 수 있다.

반면에 본 연구에서 제안한 표면 크랙의 변화로부터의

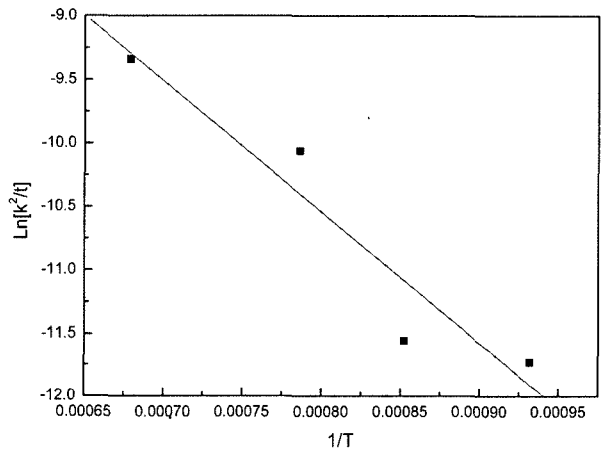


Fig. 7. Linear plot of $\ln[k^2/t]$ versus $1/T$ to determine effective diffusion coefficient.

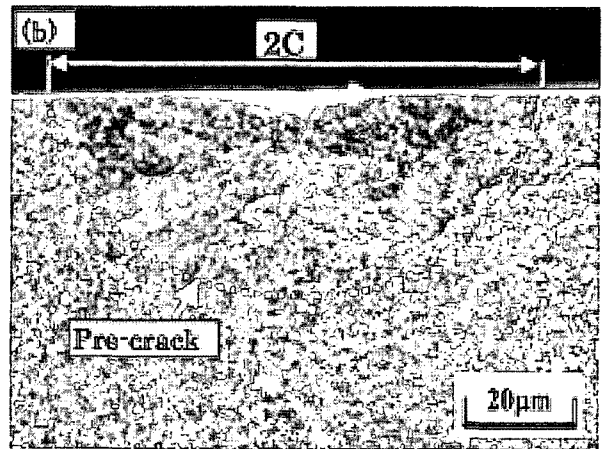


Fig. 8. SEM micrographs of the cross sectional image near indented crack area in SNCY8.

유효확산계수의 추정은, 실제로는 크랙 하부까지의 힐링이 완료되는지 육안으로 확인할 수는 없었으나 실제의 파괴적인 강도실험으로부터 얻은 유효확산계수를 기존의 벌크실험에 의한 유효확산계수 보다는 더욱 근사하게 예측할 수 있었으므로 파괴적인 강도실험을 대신하여 최적의 힐링 조건을 예측하는데 활용할 수 있을 것이 기대되었다.

4. 결 론

구조용 재료인 8%Y₂O₃가 소결제로 첨가된 Si₃N₄/SiC 복합세라믹에서 800~1200°C 사이의 크랙 힐링 효과를 시간에 따라 광학현미경으로 확인하였다.

1. SNCY8은 각 구성상의 산화 확산기구에 의해 크랙이 메꾸어지는 힐링현상이 발생하였다.

2. 온도와 시간에 따른 크랙 힐링을 정량적으로 예측하기 위해서는 기존의 벌크 산화확산에 의해 측정된 것 보다는 본 연구와 같이 힐링조건에 따른 표면부의 크랙 길이 변화를 측정하여 얻어진 유효확산 계수가 상대적으로 더욱 측정이 용이하고 현실적인 방안일 수 있었다.

3. 제안된 모델에 의해 얻어진 SNCY8 조성의 시편에서의 힐링 유효확산 계수는 $D_{\text{eff}} = 0.1 \exp\left(-\frac{80[\text{kJ/molK}]}{RT}\right)$ [cm²/sec]으로 결정되었다.

참 고 문 헌

1. F. F. Lange and T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 54-55 (1970).
2. T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **59**(1-2), 259-262 (1976).
3. F. Yao, K. Ando, M. C. Chu and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 991-997 (2001).
4. K. Houjou, K. Ando, S. P. Liu and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 2329-2338 (2004).
5. Y. W. Kim, K. Ando and M. C. Chu, J. Am. Ceram. Soc., **86**(3), 465-470 (2003).
6. Y. W. Kim, M. Motomo and T. Nishimura, J. Am. Ceram. Soc., **84**(9), 2060-2064 (2001).
7. K. Ando, M. C. Chu, K. Tsuji, T. Hirasawa, Y. Kobayashi and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 1313-1319 (2002).
8. K. Ando, M. C. Chu, S. Matsushita and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 977-984 (2003).
9. K. Ando, K. Houjou, M. C. Chu, S. Takeshita, K. Takahashi, S. Sakamoto and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 1339-1346 (2002).
10. K. Ando, M. C. Chu, F. Yao and S. Sato, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **22**, 897-903 (1999).
11. K. Ando, Y. Shirai, M. Nakatani, Y. Kobayashi and S. Sato, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 121-128 (2002).